

# Biosorción de mercurio ( $\text{Hg}^{2+}$ ) usando materiales solidos residuales como adsorbentes

J. Sánchez y C. Cameselle\*

Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Vigo. Vigo 36310. España

*Mercury ( $\text{Hg}^{2+}$ ) biosorption using residual solid materials as adsorbents*

*Biosorció de mercuri ( $\text{Hg}^{2+}$ ) emprant materials sòlids residuals com adsorbents*

RECEIVED: 14 MARCH 2016. REVISED: 2 JUNE 2016. ACCEPTED: 7 JUNE 2016

## SUMMARY

Mercury ( $\text{Hg}^{2+}$ ) biosorption was studied on 12 residual solid materials with the purpose of evaluating their sorption capability. Those materials that showed the best sorption capacity were selected as adsorbents for further characterization. Algae biomass from *Ulva rigida* and *Cystoseira nodicaulis* species adsorbed 96.5 % and 94.5 % of  $\text{Hg}^{2+}$ , respectively, whereas commercial activated carbon retained 97 % (solid-liquid ratio: 100 mg of adsorbent - 50 mL of 39.4 mg/L of  $\text{Hg}^{2+}$ ). The most important factors that affected mercury adsorption were the pH and the adsorbent/ $\text{Hg}^{2+}$  ratio. The results showed that mercury adsorption was favored at pH = 3 - 6 with 1 - 2 g of adsorbent per liter of  $\text{Hg}^{2+}$  solution (up to 100 mg/L of Hg). Langmuir isotherm fits better the adsorption of mercury in activated carbon and algae biomass. The adsorption kinetics corresponds to a pseudo-second order model. This kinetic model predicts that the adsorption capacity in the equilibrium is 47.7 mg  $\text{Hg}^{2+}$ /g of activated carbon, 40.5 mg  $\text{Hg}^{2+}$ /g of *C. nodicaulis* biomass, and 37.9 mg  $\text{Hg}^{2+}$ /g *U. rigida*. The adsorption constant was 0.04, 0.02 and 0.04 g  $\text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$  for activated carbon, *C. nodicaulis* and *U. rigida*.

**Keywords:** Mercury; biosorption; algae biomass; sorption kinetics; sorption isotherm.

## RESUMEN

Se estudió el proceso de adsorción de mercurio ( $\text{Hg}^{2+}$ ) sobre 12 tipos de materiales sólidos residuales con la finalidad de seleccionar aquellos materiales que presenten las mejores características para ser usados como adsorbente de este metal. La biomasa de las algas *Ulva rigida* y *Cystoseira nodicaulis* son los elementos que mostraron los mejores resultados con un 96.5% y un 94.5% de adsorción de  $\text{Hg}^{2+}$ , res-

pectivamente. El carbón activo comercial, que se usó como adsorbente de referencia, alcanzó un 97.0% de adsorción de mercurio. Los factores más importantes que afectan al proceso de adsorción son el pH y la relación adsorbente/adsorbato. El estudio demostró que el rango de pH de 3 a 6 es el más favorable para la adsorción de mercurio, requiriendo entre 1 y 2 g de adsorbente/L de disolución de mercurio (para concentraciones de hasta 100 mg/L de  $\text{Hg}^{2+}$ ). La isoterma de Langmuir predice el proceso de adsorción de mercurio en carbón activo y biomasa de algas, mientras que la cinética de adsorción corresponde a un modelo de pseudo-segundo orden. El modelo cinético predice que la capacidad de adsorción de  $\text{Hg}^{2+}$  en carbón activo comercial, biomasa de *Cystoseira nodicaulis* o *Ulva rigida* son 47.7, 40.5 y 37.9 mg  $\text{Hg}^{2+}$ /g adsorbente, con valores de la constante de adsorción de 0.04, 0.02 y 0.04 g  $\text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$  respectivamente.

**Palabras clave:** Mercurio; biosorción; algas; cinética de adsorción; isoterma de adsorción.

## RESUM

Se estudia el procés d'adsorció de mercuri ( $\text{Hg}^{2+}$ ) sobre 12 tipus de materials sòlids residuals amb la finalitat de seleccionar aquells materials que presentin les millors característiques per a ser emprats com adsorbent d'aquest metall. La biomassa de les algues *Ulva rigida* i *Cystoseira nodicauli* són els elements que mostraren els millor resultats amb un 96.5% i un 94.5% d'adsorció de  $\text{Hg}^{2+}$ , respectivament. El carbó actiu comercial, que es va emprà com adsorbent de

\*Corresponding author: claudio@uvigo.es

referencia, va assolí un 97.0% d'adsorció de mercuri. Els factors més importants que afecten al procés d'adsorció són el pH i la relació adsorbent/adsorbat. L'estudi va demostrar que el rang de pH de 3 a 6 és el més favorable per l'adsorció de mercuri, requerint entre 1 i 2 g d'adsorbent/L de dissolució de mercuri (per concentracions de fins a 100 mg/L de  $\text{Hg}^{2+}$ ). La isoterma de Langumir prediu el procés d'adsorció de mercuri en carbó actiu i biomassa d'algues, mentre que la cinètica d'adsorció correspon a un model de pseudo-segon ordre. El model cinètic prediu que la capacitat d'adsorció de  $\text{Hg}^{2+}$  en carbó actiu comercial, biomassa de *Cystoseira nodicaulis* o *Ulva rigida* són 47.7, 40.5 y 37.9 mg  $\text{Hg}^{2+}$ /g adsorbent, amb valors de la constant d'adsorció de 0.04, 0.02 y 0.04 g  $\text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$  respectivament.

**Paraules clau:** Mercuri; biosorció; algues; cinètica d'adsorció; isoterma d'adsorció.

## INTRODUCCION

La contaminació ambiental por metales pesados tiene su principal origen en diversos procesos mineros e industriales, y comúnmente esta contaminación está asociada a una mala gestión de los residuos<sup>13</sup>. La liberación de iones metálicos en disolución al medio tiene una incidencia directa en los ecosistemas acuáticos<sup>8</sup>, pero debido a la capacidad de bioacumulación de los metales, su efecto tóxico se ve multiplicado al subir en la cadena trófica<sup>4</sup>, llegando a representar un serio riesgo para la salud humana. De hecho, algunos metales como Cd o Hg están entre los contaminantes elementales más tóxicos para la salud humana<sup>14</sup>.

El mercurio es uno de los metales pesados que mayor preocupación está causando en el mundo por su acción sumamente tóxica para los organismos y para el hombre. Se considera poco peligroso en su forma metálica y en sales minerales, pero su toxicidad se multiplica cuando se encuentra formando compuestos organometálicos<sup>3</sup>. El mercurio es un elemento, ampliamente utilizado para extraer oro de sedimentos y suelos en numerosos países en vías de desarrollo<sup>17</sup>, el cual se añade a los sedimentos que contienen partículas de oro finamente divididas. El oro forma una amalgama que puede ser separada fácilmente (por sedimentación) de los sedimentos tratados. La amalgama separada es quemada para volatilizar el mercurio, y como resultado, el mercurio entra en la atmósfera. El vapor de mercurio elemental liberado a la atmósfera es oxidado a  $\text{Hg}^{2+}$  en presencia de ozono, luz solar y vapor de agua. Una vez oxidado, el mercurio iónico  $\text{Hg}^{2+}$  es lavado de la atmósfera por las lluvias y depositado sobre el medio terrestre y acuático donde puede llegar a ser convertido en metilmercurio en el suelo o en medios acuáticos reductores. El metilmercurio es especialmente tóxico, más que el mercurio elemental o iónico, y tiene la capacidad de acumularse en los tejidos de los seres vivos en contacto con él, entrando así en la cadena trófica<sup>11</sup>. En este contexto, es necesario disponer de tecnologías que eviten la contaminación

por metales y que permitan la descontaminación en aquellos ecosistemas afectados.

Entre las diferentes tecnologías para la retención de metales, resulta de interés la adsorción de metales pesados en materiales de bajo coste como residuos agro-industriales y biomasa de algas<sup>1</sup>. La biosorción resulta ser una de las tecnologías más prometedoras, no solamente por su bajo coste, sino porque se trata de un proceso rápido que permite tratar grandes volúmenes de agua con bajas concentraciones de metal de forma eficaz<sup>6</sup>. En este contexto, surge la necesidad de estudiar y caracterizar materiales eficaces para la adsorción de mercurio y otros metales, que sean de fácil acceso y económicos. Este estudio presenta la biosorción como alternativa a la contaminación por mercurio en agua, identificando materiales sólidos residuales que puedan tener alto potencial para ser utilizados como adsorbentes.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Adsorbentes y adsorbato

Se seleccionaron diferentes residuos agro-industriales y otros materiales de origen orgánico, como la biomasa de algas, que puedan tener capacidad potencial de adsorción de contaminantes. Los materiales seleccionados se muestran en la Tabla 1. Además, se utilizó carbón activo como adsorbente de referencia para establecer la capacidad de adsorción de los materiales residuales seleccionados. Todos los materiales sólidos fueron molidos y tamizados a través de un tamiz de luz 2 mm obteniéndose diferentes fracciones según se indica en la Tabla 1. A continuación los materiales se lavaron con agua destilada y se dejaron secar al ambiente durante 7 días, alejados de la luz del sol. Una parte de la biomasa de algas fue pretratada con una disolución de HCl 0,1 M durante 2 h en una relación 1 g biomasa: 50 mL de disolución ácida. Tras el tratamiento se lavó la biomasa con agua desionizada y se dejó secar a temperatura ambiente durante 7 días. Antes de cada experimento, los materiales sólidos se secaron en una estufa durante 24 h, a una temperatura de 60°C para evitar daños o cambios significativos en su estructura. Se empleó  $\text{HgCl}_2$  químicamente puro para preparar las disoluciones de  $\text{Hg}^{2+}$  en un rango de concentraciones entre 14 y 108 mg/L. El pH de las disoluciones se ajustó con NaOH y HCl 0.1 M en cada uno de los experimentos según fue necesario.

### Experimentos de adsorción

Los experimentos de adsorción se realizaron poniendo en contacto 100 mg de cada uno de los adsorbentes descritos en la Tabla 1 y 50 mL de disolución de cloruro de mercurio ( $\text{HgCl}_2$ ) con una concentración entre 14 y 108 mg/L, al pH seleccionado para cada experimento. La mezcla adsorbente-adsorbato se introdujo en un envase cilíndrico de plástico polipropileno cerrado, con un volumen útil de 100 mL, y la mezcla se agitó a 105 rpm durante 72 h a  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . La suspensión adsorbente-adsorbato se separó por centrifugación a 1000 rpm durante 5 min y en el sobrenadante se de-

terminó el pH y la concentración de  $\text{Hg}^{2+}$  mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica de vapor frío (Analizador Perkin Elmer FIMS 400). En la Tabla 2 se muestran las condiciones de operación de los experimentos de adsorción de  $\text{Hg}^{2+}$ . Para determinar la cinética de adsorción se realizaron experimentos en las condiciones indicadas en la Tabla 2 y se tomaron 12 muestras de 100  $\mu\text{L}$  a diferentes intervalos de tiempo entre 0 y 72 h. El volumen de las muestras fue lo suficientemente pequeño como para no perturbar el comportamiento del sistema sin pérdida de precisión en el análisis de la concentración de  $\text{Hg}^{2+}$ .

La concentración de mercurio en agua y la relación sólido-líquido (adsorbente-adsorbato) usadas en los experimentos descritos en las Tablas 1 y 2, se seleccionaron para: a) tener una relación sólido-líquido manejable en los ensayos a nivel de laboratorio, b) barrer una amplia concentración de mercurio en agua, c) comprobar que la adsorción de Hg es efectiva incluso a concentraciones bajas, y d) comprobar que una cantidad relativamente pequeña de adsorbente es capaz de tratar una cantidad relativamente alta de efluente con Hg.

### Isotermas de adsorción

Se han empleado las siguientes isotermas de adsorción: Langmuir, Freundlich, Temkin y una combinación de las isotermas de Langmuir-Freundlich, para ajustar los datos de adsorción de  $\text{Hg}^{2+}$  en carbón activo y en la biomasa de las algas: *Cystoseira nodicaulis* y *Ulva rigida*. Las isotermas se muestran en la ecuaciones de la 1 a la 4.

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad [1]$$

Donde:  $q_e$  es la cantidad de  $\text{Hg}^{2+}$  adsorbido por unidad de masa de adsorbente ( $\text{mg Hg}^{2+}/\text{g adsorbente}$ ) que se encuentra en equilibrio con la concentración de  $\text{Hg}^{2+}$  en el líquido ( $C_e$ ,  $\text{mg/L}$ ).  $q_{\max}$  ( $\text{mg/g}$ ) y  $b$  ( $\text{L/mg}$ ) son parámetros del modelo.

$$q_e = K_f C_e^{1/N} \quad [2]$$

Donde:  $K_f$  ( $\text{mg/g}$ ) y  $N$  son parámetros del modelo.

$$q_e = A \ln(D C_e) \quad [3]$$

Donde:  $A$  ( $\text{mg/g}$ ) y  $D$  ( $\text{L/mg}$ ) son parámetros del modelo.

$$q_e = q_{\max} \frac{B C_e^{1/n}}{1 + B C_e^{1/n}} \quad [4]$$

Donde:  $q_{\max}$  ( $\text{mg/g}$ ),  $B$  ( $\text{L/mg}$ ) y  $n$  son parámetros del modelo.

### Cinética de adsorción

Los datos experimentales de concentración de mercurio a lo largo del tiempo en los experimentos de adsorción, se ajustaron a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden para determinar la cinética de adsorción.

El modelo de pseudo-primer orden fue propuesto por Lagergren<sup>20</sup> para describir la adsorción sobre sólidos de compuestos disueltos en fase líquida. Se considera como el primer modelo que usa la capacidad de adsorción para definir la cinética del proceso<sup>19</sup>. La cinética de pseudo-primer orden responde a la ecuación [5].

$$q_t = q_e (1 - e^{-kt}) \quad [5]$$

Donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k$  es la constante de adsorción de pseudo-primer orden ( $\text{min}^{-1}$ ) y  $t$  es el tiempo ( $\text{min}$ ).

El modelo de pseudo-segundo orden (ecuación 6) propuesto por Ho y Mackay (1999), asume que la etapa limitante es el mecanismo de adsorción y no la transferencia de masa<sup>7</sup>.

$$q_t = \frac{q_e^2 K t}{1 + K q_e t} \quad [6]$$

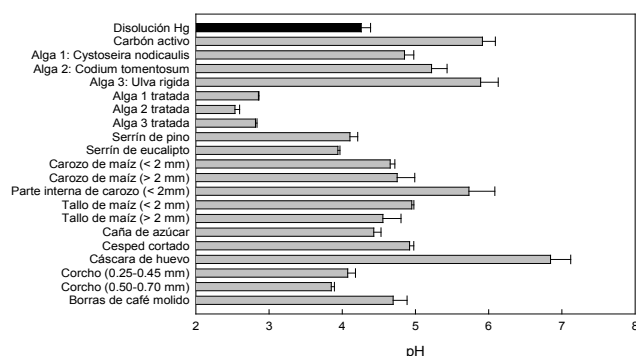
Donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción ( $\text{mg g}^{-1}$ ) a un tiempo  $t$  ( $\text{min}$ ),  $K$  es la constante de adsorción de pseudo-segundo orden ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) y  $q_e$  es la capacidad de adsorción cuando se llega al equilibrio. El modelo cinético de pseudo-segundo orden implica que la velocidad de entrada del adsorbato a los lugares de unión del adsorbente es proporcional al cuadrado del número de lugares libres en dicho adsorbente<sup>18</sup>.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

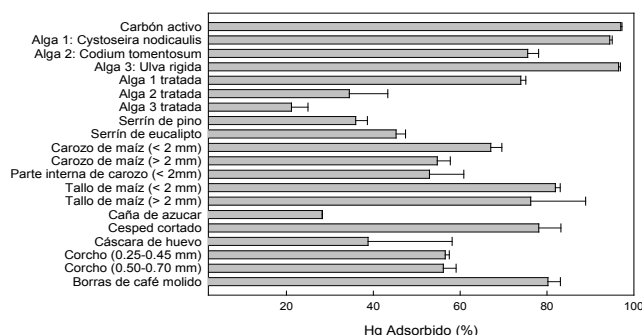
### Determinación de la capacidad adsorbente de los materiales sólidos residuales

Se determinó la capacidad de adsorción de cada uno de los materiales residuales incluidos en la Tabla 1 poniendo contacto cada adsorbente con la disolución de mercurio hasta alcanzar el equilibrio de adsorción. El pH es una variable que afecta decisivamente a la adsorción de metales. El pH original de la disolución de cloruro de mercurio fue de  $\text{pH} = 4,2$ . Tras el contacto con el adsorbente, este pH se modificó sensiblemente en función de las características del adsorbente (Figura 1). Así, la cáscara de huevo elevó el pH de la disolución hasta un valor cercano a 7, mientras que las 3 muestras de algas pretratadas con HCl dieron lugar a un descenso del pH en un rango de 2,5-2,9. El pretratamiento con ácido de las algas se realizó para intentar mejorar su capacidad de adsorción liberando los cationes adsorbidos de forma natural en ellas. A pesar que las muestras de algas tratadas fueron minuciosamente lavadas con agua destilada tras el pretratamiento con ácido, se asume que la caída del pH fue debido a pequeñas cantidades de ácido residual ocluido en la biomasa. Esto, a su vez, tiene importantes implicaciones en los resultados de adsorción de mercurio (Figura 2). Las muestras de algas pretratadas con ácido fueron las que mostraron menor capacidad de adsorción, muy probablemente debido al pH de la suspensión adsorbente-adsorbato. También el serrín de pino y eucalipto, la caña de azúcar y la cáscara de huevo dieron lugar a resultados de adsorción muy limitados (por debajo del 50%). A diferencia de los ante-

riores, el tallo de maíz, el césped cortado y el café molido mostraron unos resultados muy interesantes con adsorciones cercanas al 80%. Estos materiales se encuentran disponibles en grandes cantidades y con un valor prácticamente nulo, lo que hace que se puedan considerar en el futuro como posibles adsorbentes. Los mejores resultados se alcanzaron con la biomasa de algas sin pretratamiento ácido, especialmente de dos especies: *Cystoseira nodicaulis* y *Ulva rigida*, que alcanzaron adsorciones de  $Hg^{2+}$  alrededor del 95%, un valor casi igual al del carbón activo comercial (96%). En este estudio se seleccionó la biomasa de estas dos especies de algas para un estudio más detallado de su capacidad de adsorción de  $Hg^{2+}$  en agua, usando carbón activo comercial como adsorbente de referencia.



**Figura 1.** pH de la mezcla adsorbente-adsorbato cuando se ha alcanzado el equilibrio de adsorción. Absorbente: 100 mg. Adsorbato: 39.37 mg/L de  $Hg^{2+}$ .



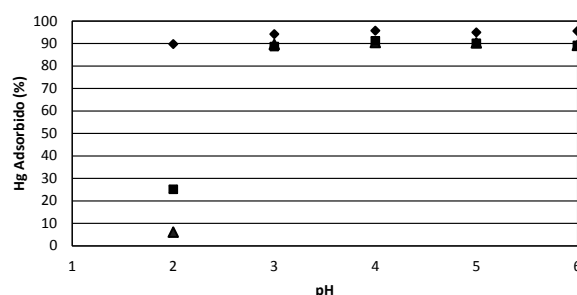
**Figura 2.** Adsorción de  $Hg^{2+}$  (39,4 mg/L) en diferentes materiales residuales.

### Efecto del pH en la adsorción de $Hg^{2+}$

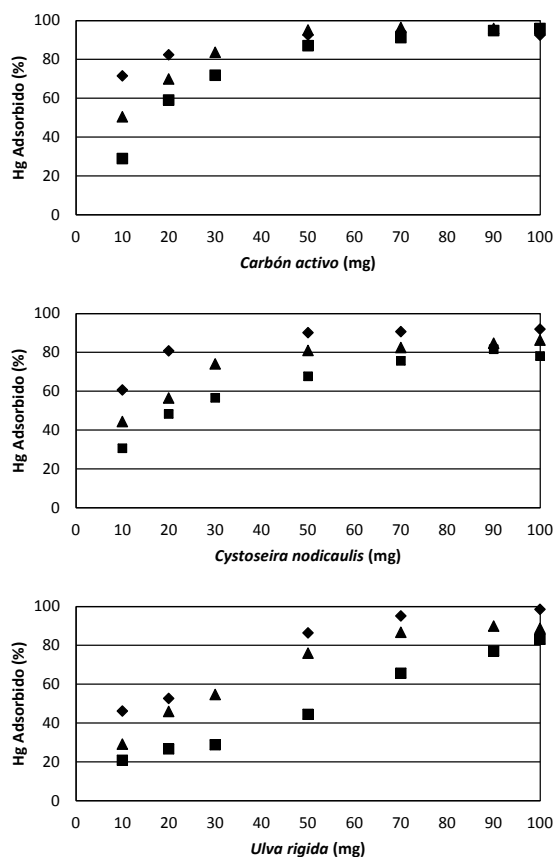
El pH es un parámetro fundamental en el proceso de adsorción como sugieren los resultados de adsorción de  $Hg^{2+}$  en la biomasa de las tres algas, según se muestra en las figuras 1 y 2. Cuando el pH se encuentra en el intervalo  $pH = 5 - 6$ , la cantidad de mercurio adsorbido puede alcanzar el 95% mientras que en los ensayos a  $pH = 2,5 - 2,9$  los valores de adsorción caen por debajo del 40%. Así, para evaluar de forma adecuada la influencia del pH en la adsorción de mercurio en carbón activo y en la biomasa de *C. nodicaulis* y *U. rigida*, se realizó un estudio detallado en el intervalo de  $pH = 2 - 6$ . No se usaron pH inferiores porque no resulta práctico para su aplicación real a gran escala, y además se presupone que los resultados de adsorción a pH muy ácidos serán casi nulos. pH superiores a 6 tampoco son de interés en este estudio porque el ion

$Hg^{2+}$  no es estable en disolución a pH superiores a la neutralidad.

La figura 3 muestra la fracción de mercurio retenido en el carbón activo y en la biomasa de algas. Como se puede ver, la adsorción en la biomasa de algas en muy baja a pH 2 alcanzando valores prácticamente constantes y muy similares a la adsorción en carbón activo en todo el intervalo de  $pH = 3 - 6$ . Así, se confirma la utilidad de biomasa de algas como adsorbente de mercurio en un amplio rango de pH. Estos resultados coinciden con lo descrito por Plaza<sup>16</sup>, que obtuvo que el pH 6 es óptimo para la adsorción de  $Hg(II)$  sobre *Macrocystis pyrifera* y *Undaria pinnatifida*. Sin embargo, debido a la formación de hidróxido a medida que aumenta el pH, se recomienda realizar las isoterms de adsorción de  $Hg(II)$  a pH 5, para evitar la precipitación de  $Hg(II)$  como hidróxido y favorecer la formación de especies neutras como el  $HgCl_2$ . Igualmente<sup>21</sup>, estudiando la eliminación de mercurio (II) en solución acuosa con carbón activo obtenido a partir de furfural, menciona que la adsorción sobre este adsorbente decrece cuando el pH disminuye desde 5 hasta 2. Mantener el pH por encima de 4 permite mejorar la eliminación de iones de mercurio. La biomasa de algas ha demostrado tener una capacidad interesante para la retención de diversos metales como plomo<sup>10</sup> y cadmio<sup>9</sup>. Sin embargo, la capacidad de retención está muy condicionada por la propia naturaleza de la biomasa de algas. Las denominadas algas marrones parecen ser el grupo que presenta mejor retención de metales:  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ , y  $Hg^{2+}$ . Esta especial habilidad parece estar relacionada con algunos constituyentes de la pared celular como son alginato y fucoidan. Sin embargo, la retención de metales no es solo función de la cantidad de estos dos componentes, sino que la estructura celular, la capacidad de almacenamiento de polisacáridos y las presencia de polisacáridos extracelulares y en la pared celular son variables que afectan a la capacidad de retención de metales (Devis et al., 2003). Otros tipos de macroalgas (algas verdes y algas rojas) también han demostrado su capacidad para la retención de metales<sup>12</sup>. En este trabajo, los mejores resultados de retención de Hg han sido obtenidos con un alga marrón (*Cystoseira nodicaulis*) y una alga verde (*Ulva rigida*). Esto pone de manifiesto que es necesario un estudio detallado para seleccionar el tipo de especie más adecuado para cada aplicación.



**Figura 3.** Efecto del pH en el porcentaje de adsorción de mercurio ( $Hg^{2+}$ ) sobre carbón activo (◆), *Cystoseira nodicaulis* (■) y *Ulva rigida* (▲).



**Figura 4.** Adsorción de  $Hg^{2+}$  a la concentración inicial (mg/L): 14 (◆), 63,6 (▲), 108 (■) en a) carbón activo, b) *Cystoseira nodicaulis* y c) *Ulva rigida*.

### Isotermas de adsorción

La figura 5 muestra la adsorción de mercurio en carbón activo, *C. nodicaulis* y *U. rigida* para diferentes cantidades de adsorbente y 3 niveles de concentración de mercurio: 14, 63,6 y 108 mg/L. Para el caso del carbón activo, la fracción de mercurio adsorbido aumenta hasta una dosis de 50 mg (para un volumen de disolución de mercurio de 50 mL) y a partir de ahí permanece más o menos constante en un intervalo de adsorción entre el 90 – 97%. Unos resultados similares se han encontrado para *C. nodicaulis*, aunque los valores máximos de adsorción se encuentran en el rango entre 80 – 90%, ligeramente inferiores a los valores para el carbón activo. A diferencia de los ante-

**Tabla 1.** Adsorbentes seleccionados a partir de materiales de deshecho.

Carbón activo	
Algas (sin pretratamiento)	
	Alga 1: <i>Cystoseira nodicaulis</i>
	Alga 2: <i>Codium tomentosum</i>
	Alga 3: <i>Ulva rigida</i>
Algas (pretratamiento con ácido sulfúrico)	
	Alga 1: <i>Cystoseira nodicaulis</i>
	Alga 2: <i>Codium tomentosum</i>
	Alga 3: <i>Ulva rigida</i>
Serrín	
	de pino
	de eucalipto
Carozo de maíz	
	Fracción <2mm
	Fracción > 2mm
	Parte interna de carozo <2mm
Tallo de maíz	
	Fracción <2 mm
	Fracción > 2mm
Caña de azúcar	
Césped cortado	
Cáscara de huevo	
Corcho	
	Fracción 0.25-0.45 mm
	Fracción 0.50-0.70 mm
Café molido comercial	

riores, el alga *U. rigida* muestra los valores más altos de adsorción a dosis de adsorbente superiores a 70 mg, alcanzando la máxima adsorción, entre 80 – 99%, a la dosis de 100 mg.

La biomasa de las dos algas ensayadas ha mostrado una buena capacidad de adsorción de mercurio, aunque ligeramente inferior a la adsorción en carbón activo. En cualquier caso, un aumento de la dosis de adsorbente puede compensar fácilmente la limitación en la adsorción. Esto se debe a que, para una concentración inicial constante de la especie metálica, la cantidad de sitios activos involucrados en la captura de iones es mayor al incrementar la dosis de adsorbente, favoreciendo, en consecuencia, la adsorción<sup>2</sup>.

Los resultados experimentales de adsorción de mercurio en carbón activo, *C. nodicaulis* y *U. rigida* se han ajustado a las isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin y una combinación de las isotermas de Langmuir y Freundlich según se indica en las ecuaciones de la 1 a la 4. Los resultados del ajuste se muestran en la Tabla 3, y confirman que la isoterma de Langmuir representa el comportamiento de adsorción del mercurio  $Hg^{2+}$  en carbón activo y en la biomasa de *C. nodicaulis* y *U. rigida* según se muestra en la figura

**Tabla 2.** Condiciones de los experimentos de adsorción de  $Hg^{2+}$  en diferentes materiales residuales usados como adsorbentes

Set de experimentos	Adsorbente	$Hg^{2+}$	pH inicial
Selección de materiales con alta capacidad de adsorción	Todos los materiales sólidos de la Tabla 1 (100 mg)	39,4 mg/L (50 mL)	pH natural de la disolución de $HgCl_2$ pH = 4,2
Influencia del pH	Carbón activo <i>Cystoseira nodicaulis</i> <i>Ulva rigida</i> (100 mg)	39,1 mg/L (50 mL)	pH = 2, 3, 4, 5 y 6
Influencia de la relación adsorbente-adsorbato	Carbón activo <i>Cystoseira nodicaulis</i> <i>Ulva rigida</i> (10, 20, 30, 50, 70, 90 y 100 mg)	14,0 mg/L 63,6 mg/L 108,0 mg/L (50 mL)	pH = 4,7 – 5,1
Cinética de adsorción	Carbón activo <i>Cystoseira nodicaulis</i> <i>Ulva rigida</i> (100 mg)	96,1 mg/L (50 mL)	pH = 5,1



5. De todos modos, el modelo combinado Langmuir-Freundling también conduce a resultados muy próximos a los valores experimentales, por lo que también se podría utilizar para predecir el comportamiento de adsorción de  $Hg^{2+}$ . En cualquier caso, se prefiere la isoterma de Langmuir al modelo combinado Langmuir-Freundling por presentar una ecuación más sencilla.

**Tabla 3.** Parámetros de las isotermas de adsorción de  $Hg^{2+}$  en Carbón Activo, *C. nodicaulis*, y *U. rigida*

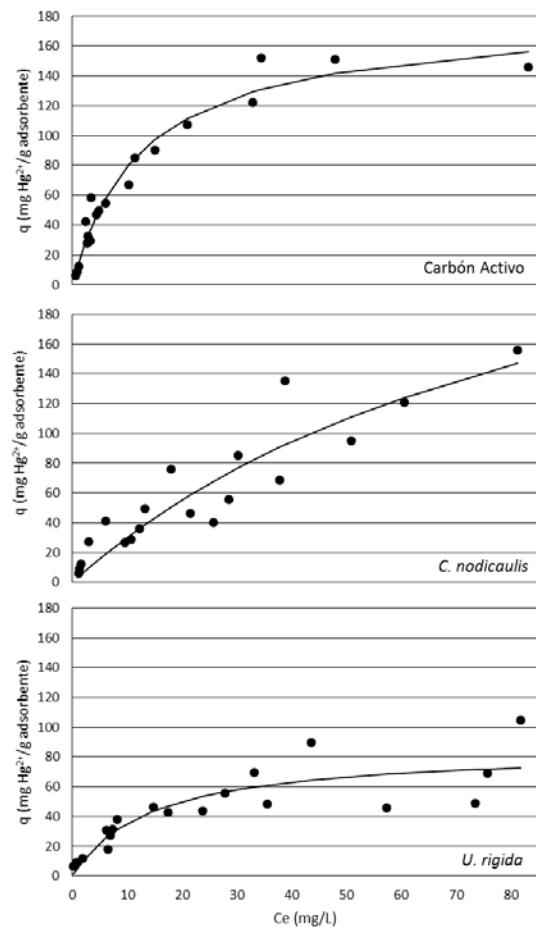
Modelos	Parámetros	Adsorción en		
		Carbón Activo	<i>C. nodicaulis</i>	<i>U. rigida</i>
Langmuir	$R^2$	0.960	0.830	0.670
	$q_{max}$ (mg/g)	180.32	321.23	85.12
	b (L/mg)	0.09	0.01	0.07
Freundlich	$R^2$	0.891	0.827	0.608
	K (mg/L)	27.00	7.67	14.06
	N	2.28	1.44	2.56
Temkin	$R^2$	0.931	0.554	0.517
	A (mg/g)	1.30	0.74	2.28
	D (L/mg)	73.52	90.99	189.16
Langmuir-Freundlich	$R^2$	0.960	0.784	0.649
	$q_{max}$ (mg/g)	186.16	180.00	114.91
	B (L/mg)	0.08	0.03	0.03
	n	1.05	0.83	1.45

$R^2$ : parámetro de correlación

### Cinética de adsorción

En la figura 6 se muestra la cinética de adsorción de mercurio ( $Hg^{2+}$ ) sobre carbón activo, *Cystoseira nodicaulis* y *Ulva rigida*, a una concentración inicial de 96.09 mg/L de  $Hg^{2+}$ , junto con los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden. Los valores de los parámetros para ambos modelos cinéticos se muestran en la Tabla 4. En todos los casos, el modelo de pseudo-segundo orden reproduce mejor el comportamiento cinético de la adsorción de mercurio. Estos resultados coinciden con Pinzón & Vera<sup>15</sup> que probaron que el modelo cinético de pseudo-segundo orden representa mejor la velocidad de adsorción.

El modelo de pseudo-segundo orden predice que se alcanza el equilibrio de adsorción con carbón activo a 47.69 mg Hg/g de adsorbente, lo que corresponde con 25 h de contacto entre el carbón y la solución de mercurio, siendo este un valor muy cercano al indicado por Plaza<sup>16</sup>, cuyo tiempo de equilibrio de adsorción de mercurio fue de 24 horas, utilizando *Macrocystis pyrifera* y *Undaria pinnatifida*. Sin embargo, en el caso de *Cystoseira nodicaulis* y *Ulva rigida*, la adsorción en el equilibrio, son 40.5 y 37.92 mg Hg/g adsorbente, que corresponderían con tiempos superiores a las 72 horas. Por tanto, la biomasa de algas presenta velocidades de adsorción menores que la velocidad de adsorción en carbón activo. Es importante señalar que en términos prácticos, y según se puede ver en la figura 6, la adsorción de equilibrio en la biomasa de algas se alcanza en un intervalo entre las 24 y 36 h, no existiendo incrementos significativos de adsorción a tiempos mayores de contacto.

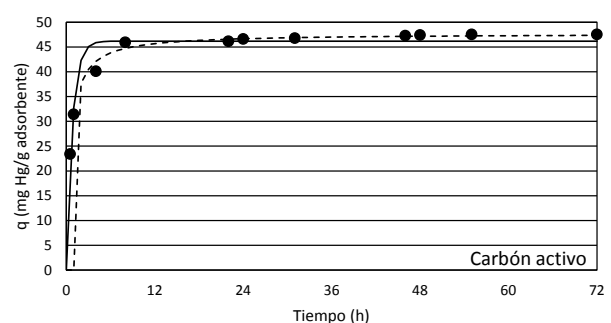


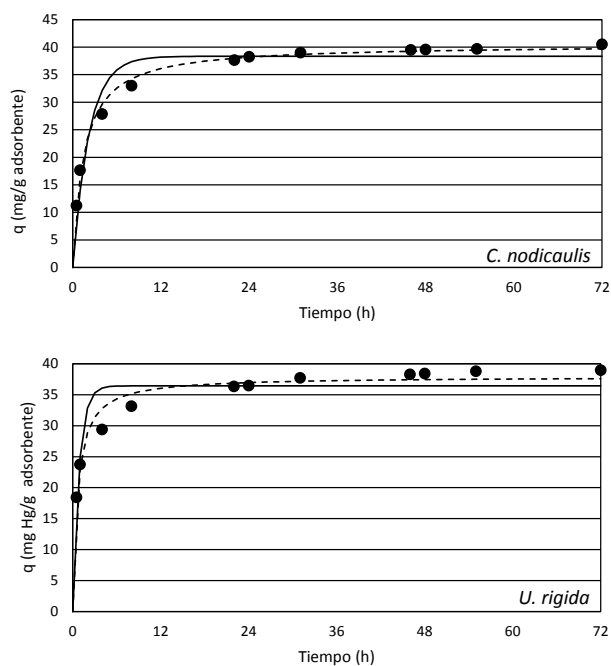
**Figura 5.** Isotherma de Langmuir para la adsorción de  $Hg^{2+}$  en carbón activo, *Cystoseira nodicaulis* y *Ulva rigida*.

**Tabla 4.** Parámetros de los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden para la adsorción de  $Hg^{2+}$  en carbón activo, *Cystoseira nodicaulis* y *Ulva rigida*

Modelo	Parámetros	Carbón Activo	<i>C. nodicaulis</i>	<i>U. rigida</i>
Pseudo-primer orden	$R^2$	0.930	0.940	0.814
	$q_e$ (mg/g)	46.18	38.34	36.42
	k ( $min^{-1}$ )	1.24	0.46	1.16
Pseudo-segundo orden	$R^2$	0.991	0.992	0.950
	$q_e$ (mg/g)	47.69	40.50	37.92
	K ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ )	0.04	0.02	0.04

$R^2$ : parámetro de correlación





**Figura 6.** Cinética de pseudo-primero orden (—) y pseudo-segundo orden (---) para la adsorción de  $Hg^{2+}$  en carbón activo, *Cystoseira nodicaulis* y *Ulva rigida*.

## CONCLUSIONES

La biomasa residual de algas, en concreto *Ulva rigida* y *Cystoseira nodicaulis*, presenta unas propiedades de adsorción para  $Hg^{2+}$  muy similares al carbón activo, lo que sugiere que esta biomasa podría ser empleada en procesos de retención de metales en aguas. Además, no se necesita ningún tratamiento previo, lo que supone una aplicación más sencilla y económica.

La adsorción efectiva de mercurio en agua con biomasa de algas requiere de una dosis entre 1 y 2 g de adsorbente por litro de disolución de mercurio (para concentraciones hasta 100 mg/L) y un pH entre 3 y 6. Valores más ácidos reducen mucho la capacidad de adsorción de la biomasa de alga. Se requieren, además, unas 24-36 horas de contacto para asegurar que se ha alcanzado el equilibrio de adsorción. Los resultados del estudio sugieren que la biomasa de algas puede ser una alternativa económica y factible para la retención de metales en agua.

## REFERENCIAS

1. Babel, S.; Kurniawan, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. *J. Hazard. Mater.* **2003**, *97*, 219-243.
2. Basso M.; Cerrella E.; Cukierman A. Empleo de algas marinas para la biosorción de metales pesados de aguas contaminadas. *Revista AVERMA Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, **2002**, 6(1), 69-74.
3. Boening, D. W. Ecological effects, transport, and fate of mercury: A general review. *Chemosphere*. **2000**, *40*, 1335-1351. doi:10.1016/S0045-6535(99)00283-0

4. Copat, C.; Bella, F.; Castaing, M.; Fallico, R.; Sclacca, S.; Ferrante, M. Heavy metals concentrations in fish from sicily (mediterranean sea) and evaluation of possible health risks to consumers. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2000**, *88*, 78-83. doi:10.1007/s00128-011-0433-6
5. Davis, T. A.; Volesky, B.; Mucci, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Res.* **2003**, *37*, 4311-4330. doi:10.1016/S0043-1354(03)00293-8
6. Demirbas, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *J. Hazard. Mater.* **157**, 220-229. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.024
7. Gallardo E.; Maioco S.; Francois N. Remoción de un colorante básico por adsorción con quitosano y con un material compuesto de quitosano-zeolita. Actas del 2º Encuentro de Investigadores en Formación en Recursos Hídricos IFRH **2014**, Eje 2 trabajo 2-10 (14 páginas) ISBN: 978-987-45194-2-9.
8. Gochfeld, M. Cases of mercury exposure, bioavailability, and absorption. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2014**, *56*, 174-179. doi:10.1016/S0147-6513(03)00060-5
9. Gutiérrez, C.; Hansen, H. K.; Hernández, P.; Píñilla, C. Biosorption of cadmium with brown macroalgae. *Chemosphere*. **2015**, *138*, 164-169. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.06.002
10. Hansen, H. K.; Gutiérrez, C.; Callejas, J.; Cameselle, C. Biosorption of lead from acidic aqueous solutions using durvillaea antarctica as adsorbent. *Miner. Eng.* **2013**, *46-47*, 95-99. doi:10.1016/j.mineng.2013.03.022
11. Harada, M. Minamata disease: Methylmercury poisoning in japan caused by environmental pollution. *Crit. Rev. Toxicol.* **1995**, *25*, 1-24. doi:10.3109/10408449509089885
12. He, J.; Chen, J. P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. *Bioresour. Technol.* **2014**, *160*, 67-78. doi:10.1016/j.biortech.2014.01.068
13. Mukherjee, A. B.; Zevenhoven, R.; Brodersen, J.; Hylander, L. D.; Bhattacharya, P. Mercury in waste in the european union: Sources, disposal methods and risks. *Resour. Conserv. Recy.* **2004**, *42*, 155-182. doi:10.1016/j.resconrec.2004.02.009
14. Nriagu, J. O. A silent epidemic of environmental metal poisoning? *Environ. Pollut.* **1988**, *50*, 139-161. doi:10.1016/0269-7491(88)90189-3
15. Pinzón, M.; Vera, L. Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. *Revista Dyna*. **2009**, *76*, 95-106.
16. Plaza, J. Remoción de metales pesados empleando algas marinas. Tesis Doctoral. Argentina: Universidad Nacional de la Plata. **2012**
17. Ramírez, A. y León, T. Impacto del crecimiento industrial en la salud de los habitantes de una ciudad minera del Perú. *Anales de la Facultad de Medicina*. **2004**, *65*, 111-118.

18. Rebollo, J. Eliminación de cadmio (II) de efluentes urbanos tratados mediante procesos de bioadsorción: el efecto competitivo de otros metales pesados. Tesis de Maestría. España: Universidad Politécnica de Cartagena. **2012**
19. Rosique, M. Bioadsorción de cadmio por biomasa de *Opuntia*. Tesis Doctoral. España: Universidad Politécnica de Cartagena. **2013**
20. Serna-Guerrero, R.; Sayari, A. Modeling adsorption of CO<sub>2</sub> on amine-functionalized mesoporous silica. 2: Kinetics and breakthrough curves. *Chem. Eng. J.* **2010**, *161*, 182-190. doi:10.1016/j.cej.2010.04.042
21. Yardim, M. F.; Budinova, T.; Ekinci, E.; Petrov, N.; Razvigorova, M.; Minkova, V. Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural. *Chemosphere*. **2003**, *52*(5), 835-841. doi:10.1016/S0045-6535(03)00267-4